開特 図の (19) 日本国格群庁 (JP)

野公

特開2000-338674 (11)特許出顧公開番号 報(4)

(P2000-338674A)

(43)公開日 平成12年12月8日(2000.12.8)

ナインナ"(物地) 2H025 41002 4 J 1 0 0 601 7/039 8/15 C08L 33/06 G 0 3 F C08F 裁別記事 7/039 C08F 8/12 C08L 33/06 G03F (51) Int C.

審査請求 未請求 競求項の数2 〇1 (全38頁)

			第十名			建工量				<b>最終頁に扱く</b>
	000005201	富士与男フイルム株式会社 神奈川県南足領市中部210番地	佐藤 魏一郎 静岡県韓原郡吉田町川尻4000番地	真フイルム株式会社内	児玉 邦彦	静岡県韓原郡吉田町川原4000番地 7	東フイルム株式会社内	100073874	弁理士 获斯 平 (外4名)	起終頁
,	(71) 田閣人 00005201		(72) 発明者		(72) 発明者			(74)代理人		
	<b>特國平11-146775</b>	平成11年5月26日(1939.6.28)								
	(21) 田岡神中	(22) 机筑品								

## (54)【発明の名称】 遠釈外編麿光用ボジ型フォトレジスト組成物

【眼題】 遠紫外光、とくにAFFエキシマレーザー光 を使用する上記ミクロフォトファブリケーション本来の 性能向上技術の限組を解決されたポジ型フォトレジスト パターンのデフォーカスラチチュードが広い、優れた遠 因成物を提供することにあり、具体的には、孤立ライン 紫外協區光用ポジ型フォトレジスト組成物を提供するこ [解決手段] 活性光線又は放射線の照射により酸を発 返し単位及び特定の繰り返し単位を含有し、敵の作用に より分解しアルカリに対する容解性が増加する樹脂を含 生する化合物、ならびに(ロ)脂環式炭化水紫標造を含 む基で保護された特定のアルカリ可容性基を有する繰り 有する遺紫外線腐光用ポジ型フォトレジスト組成物が提

特許請求の範囲】

「開求項1] (イ) 活性光線又は放射線の照射により 1)~ (pV1) で安される脂環式炭化水繁構造を含む 基のうち少なくとも 1 つで保護されたアルカリ可溶性基 を有する繰り返し単位及び下配一般式(II)で装される **繰り返し単位を含み、酸の作用により分解しアルカリに** 対する溶解性が増加する樹脂、を含有することを特徴と 数を発生する化合物、ならびに(n)下配一般式(p する遺珠外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

2

-校式 (p1) ~ (pV1) 中:Rnは、メチル基、エ チル基、nープロピル基、イソプロピル基、nープチル 炭素原子とともに脂環式炭化水業基を形成するのに必要 つ、もしくはRis、Risのいずれかは脂母式炭化水業基 を殺す。R11~R21は、各々独立に、水器原子、炭器数 1~4個の、直倒もしくは分岐のアルキル基又は脂頃式 **炭化水素基を要し、但し、Rい~Rいのうち少なくとも** 1つは脂環式炭化水素基を表す。また、R116、R11のい ずれかは炭素数1~4個の、直倒もしくは分岐のアルキ な原子団を表す。Rい~Rいは、各々組立に、炭素数1 ~4個の、直倒もしくは分岐のアルキル茲又は脂頃式炭 化水業基を扱し、低し、Ris~Risのうち少なくとも1 岳、イソブチル姦又はsec-ブチル基を費し、2は、

関するものである。

参照2000-338674

3

ţ:::

ル基又は脂肪式炭化木業基を費し、個し、Rss~Rseの ル基又は脂環式供化水素基を設す。Rnn~Rnsは、各々 独立に、炭茶数1~4個の、面倒もしくは分岐のアルキ うち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を扱す。

[42]

9

€

水酸塩を表す。ただし、Ri~Riのうち少なくとも1つ は1~4個の炭素原子を有する直倒もしくは分岐のアル キル基を殺す。Ri~Riは、各々拠立に、水霧原子又は 一位式 (11)中: Riは、水果原子、ハロゲン原子又 は、水酸器を数す。

【請求項2】 前記 [中] の樹脂が、更に下記一般式() を特徴とする請求項1に配数の遺珠外換臨光用ポジ型フ 11)で示される茲を有する繰り返し単位を含有すること オトレジスト組成物。 2

$$\begin{pmatrix}
R_b \\
R_c \\
R_c
\end{pmatrix}
\begin{pmatrix}
R_d \\
R_d
\end{pmatrix}_{\Pi}$$
(III)

段案数1~4個のアルキル基を投す。m、nは、各々抽 立に0から3の監数を表し、m+nは、2以上6以下で 一般式(III)中;Ra~Reは各々独立に、水器原子、

[処明の詳細な説明]

セスやその他のフォトファブリケーションプロセスに使 る。更に詳しくは、エキシャレーザー光を含む適紫外線 【発明の属する技術分野】本発明は、個LS1や高容量 マイクロチップの製造等の超マイクロリングラフィプロ 函域、特に250mmの故長の光を使用して高精細化し たパターンを形成しうるポジ型フォトレジスト組成物に 用するポジ型フォトレジスト組成物に関するものであ [000] \$

【従来の技術】近年、集積回路はその集積度を益々高め フミクロン以下の緑餡から成る超微描パターンの加工が 必要とされるようになってきた。その必要性を消たすた ており、超LS1等の半導体基板の製造に於いてはハー [0002]

S

剤とアルカリ可俗性樹脂と上配低分子化合物を含有する 合わせている。膜パインダー樹脂は、酸の作用により分 を有する低分子化合物を含有する。 3成分系は光酸発生 る。2. 5成分系はこうした2成分系に更に敵分解性基 る基(酸分解性基ともいう)を分子内に有する樹脂であ 解して、樹脂のアルカリ現像液中での溶解性を増加させ できる。 2成分系は、光分解により酸を発生する化合物 系、2. 5成分系、3成分系の3種類に大別することが (以後、光板発生剤という) とパインダー樹脂とを組み 【0003】一般に化学増幅系レジストは、通称2成分

問題があり、なお改藝を要する点が多い。 れに付随するその他の欠点、例えば解像性の劣化、フォ になお吸光度が大き過ぎるために感度が低い。さらにそ ArFエキシタフーザーを光顔に用いるときは、本質的 **微等に掲載されている。これらは、Kェドエキシャレー** M平3-206458号、特M平2-19847号各公 基とする同様の組成物が的開平2-209977号、特 オキシ基やpーテトラヒドロピラニルオキシ基を敵分解 概算が不の何たある。 そのほか ニーント キシカイボリム **平4-219757号、特開平5-281745号各公** 平2-141636号、約開平2-19847号、約開 リャーを用いたワジスト組成物が提案されている。 特朗 に保護基としてアセタール基やケタール基を導入したポ **に称に光版反の少ないとドロネシスタフンボの共シャー** らに使用上の要求物性に対応する必要がある。例えば、 線照射用のフォトワジストに適しているが、その中でな ーカス許容度の劣化、パターンプロファイルの劣化等の ザーの248nmの光を用いる場合には適していても、 【0004】上記化学増幅基レジストは紫外線や過紫外

素部位が導入された樹脂が概案されている。そのような 合させた樹脂が継げられる。 有する単重体を脂環式炭化水素基を有する単量体と共運 樹脂としては、アクリル酸やメタクリル酸というカルボ **ハは、ドライエッチング連独1440日515間展式扱名を** ン酸部位を有する単型体や水酸基やシアノ基を分子内に 【0005】AェF光歇用のフォトレジスト組成物とし

脂類式炭化水素制位を導入する方法以外にポリマー主義 として脂環式炭化水素部位を活用したドライエッチンク 【0006】一方、前記アクリレート系単数体の関数に

耐性付与する方法も検討されている。 -90637号、特別平10-161313号各公骸に [0007] また、時期¥9-73173号、特開平9

> は、胞環式基を含む構造で保護されたアルカリ可溶性基 09632号公報には、極性基含有脂環式官能基と酸分 用いたレジスト材料が記載されている。 特別平11-| リ可溶性とならしめる構造単位を含む酸感応性化合物を と、そのアルカリ回俗性患が酸により脱離して、アルカ 解性基を含有する樹脂を放射線感光材料に用いることが

内に同時に脂肪族の環状炭化水素基を含有することが一 ストに用いられる、敵分解性基を含有する樹脂は、分子 勢が望まれている。 般的である。上記の技術では未だ不十分な点が多く、改 【0008】以上のように、適紫外線霧光用フォトレジ

6

はなく、レジストによるその解決方法は明確ではないの が現状である。特に、前途の脂環甚を含有するレジスト **再現させることは、光学的な要因により必ずしも容易で** って解唆することは頑要である。しかし、斑なラインを ラチチュードが広いことがある。デバイスには孤立ライ ており、その一つに孤立ラインパターンのデフォーカス **浜においては、弧立パターンのデフォーカスラチチュー** ンが存在する。このため、瓜立ラインを高い耳現性をも ンが含まれるため、レジストには積々の性能が求められ ドが狭く、改善が留まれている。 【0009】最近のデバイスの傾向として様々なパター

20

[0010]

ンのデフォーカスラチチュードが広い、優れた遺類外線 **繋光用ポジ型フォトレジスト組成物を提供することにあ** を協併することにあり、具体的には、磁立ラインパター する上記ミクロフォトファブリケーション本来の性能向 は、遠繋外光、とくにAtFエキシマレーザー光を使用 上技術の課題を解決されたポジ型フォトワジスト組成物 【発明が解決しようとする瞑題】従って、本発明の目的

ö

より酸を発生する化合物、ならびに(ロ)下記一般式 即ち、上記目的は下記構成によって達成される。 発明の目的が連成されることを知り、本発明に至った。 した結果、特定の酸分解性樹脂を用いることにより、本 学増幅系におけるレジスト組成物の構成材料を鋭意検討 【0012】(1)(イ)活性光線又は放射線の照射に 【課題を解決するための手段】本発明者等は、ポジ型化 (p1)~(pV1)で表される脂環式炭化水素構造を

リに対する溶解性が増加する樹脂、を含有することを特 住甚を有する繰り返し単位及び下記一般式(II)で表さ 敬いする選素外級臨光用ボジ型フォ トフジスト組成物 れる繰り返し単位を含み、酸の作用により分解しアルカ 含む基のうち少なくとも1つで保護されたアルカリ可能

Ì

Ξ

特別2000-338674

10

環式炭化水類基を表す。R11~R11は、各々独立に、水 成するのに必要な原子団を表す。Rin~Rinは、各々想 は分岐のアルキル基又は脂原式炭化水素基を表す。Rzz 素原子、炭素数1~4個の、直虧もしくは分岐のアルキ 基叉は脂環式炭化水素基を表し、但し、Rna~Rnaのう 立に、炭素数1~4個の、直顧もしくは分岐のアルギル を表し、乙は、炭素原子とともに脂環式炭化水素甚を形 甚、nープチル基、イソプチル基又は a e c ープチル基 R:o、R:oいずれかは炭素数1~4個の、頂側もしく うち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 ル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、Rい~Rziの ち少なくとも1つ、もしくはRis、Risのいずれかは脂 メチル基、エチル基、nープロピル基、インプロピル ~Rasit、各々独立に、炭素数1~4個の、直倒もしゃ し、Res~Resのうち少なくとも1つは脂環式炭化水井 は分岐のアルキル基又は脂構式級化水業基を表し、但 【0014】→殷式 (p I) ~ (p V I) 中 ; R n lt. (0015)

3

9

なくとも1つは、水酸基を表す。 は分岐のアルキル基を表す。 Ri~Riは、各々強立に、 水素原子又は水酸基を表す。ただし、Ri~Riのうち少 ロゲン原子又は1~4個の炭素原子を有する直鑽もしく 【0016】 一般式 (11) 中; R-は、水素原子、ハ

フルベー語成名。 とする前記(1)に記載の選紫外級露光用ポジ型フォー 示される甚を有する繰り返し単位を含有することを物質 (2) 前記[ロ]の樹脂が、更に下記一般式(111)で

ö [0017]

(£6)

$$\begin{array}{c}
Rt \\
Rc \\
Rc \\
Re
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
Ra \\
Re
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
Rl \\
Re
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
Rl \\
Re
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
Rl \\
Re
\end{array}$$

ä m、nは、各々拠立にOから3の整数を表し、m+n は、2以上6以下である。 に、水素原子、炭素数1~4個のアルキル基を表す。 [0018] 一般式(III)中; Ra~Reは各々独立

しいた評価に説明する。 【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物に

始烈、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロ 発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生す n mの紫外線、透紫外線、特に好ましくは、 g線、 h レジスト母に使用されている公知の光(400~200 は、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開 る化合物である。本発明で使用される光酸発生剤として 化合物 (光酸発生剂) >本発明で用いられる (イ) 光酸 < (イ) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する

に選択して使用することができる。 により限を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜 ◆ワーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンパーム 線、一線、Krドエキシャワーザー光)、Arドエキシ

塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム 生剤としては、たとえばジアソニウム塩、アンモニウム 【0020】また、その他の本発明に用いられる光検発

塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩

1

3

ö

特別2000-338674

[0021] & 5[CV. M. R. Pillai, Synthesis, (1), 1(198 特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に配収の光 【0022】上記電子線の照射により分解して敵を発生 する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて 0), A. Abad etal, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971), D. H. R. Barton etal, J. Chem. Soc., (C), 329 (1970)、米国 により敵を発生する化合物も使用することができる。 以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下配一般式 (PAG 1) で扱されるオキサゾール誘導体または一般式 (PA

G2)で安されるSートリアジン誘導体。 [0023] [487]

をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的 には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定 ール基、アルケニル基、Rioiは置換もしくは未置換の アリール基、アルケニル基、アルキル基、一C(Y)s 【0024】式中、R<sup>201</sup>は置後もしくは未置換のアリ されるものではない。 [0025] 9

- CHOHOL ) CHOHOL O-10-10-\_ Ç-₩-₩-Ç

[0026] (2) 下記の一般式 (PAG3) で発され 40 \* [0027] [63] るヨードニウム塩、または一般式 (PAG4) で扱され るスルホニウム塩。

[0028] ここで式Ar'、Ar'は各々独立に置換も しくは未置換のアリール基を示す。R<sup>204</sup>、R 205は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、

50 As Fer, PFer, Sh Fer, Si Fett, C104-, [0029] Z-は対アニオンを示し、例えばBF--、 アリール基を示す。

19-

(化11)

3

CFaSOa-韓のパーフルオロアルカンスルホン酸アニ オン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるが **メルホン粒アニオン、アントラキノンメルホン酸 アニ** フタレンー1ースルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族 **オン、ベンタファギロベンゼンメラホン酸アニギン、ナ** これらに限定されるものではない。

[0030]またR103、R104、R101のうちの2つお \*

(化10) [0032]

) (3-E3V4)

(PAG3-7)

(PAG3-8)

\*よびAr1、Ar2はそれぞれの単結合または置換基を介 れるが、これらに限定されるものではない。 して結合してもよい。 【0031】具体例としては以下に示す化合物が挙げら

Sog (PAG3-15) <sub>CF3</sub>SO₃<sup>©</sup> C,F,SO, (PAG3-18) (PAG3-20) (PAG3-21)

(PAG3-19)

[0034] [/E12]

-1-

特別2000-338674

€

)—CF₃ CF₃SO₃<sup>⊖</sup> (PA03-12)

(PAG3-13)

181

**時間2000-338674** 

9

[0035] [(£13]

Ê

<u>2</u>

物開2000-338674

(PAG4-17)

(PAG4-23)

· [{£15}

[0037]

[0038]

CF<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>

i, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970), E. Goethas etal., Bul れる上記オニウム塩は公知であり、例えばJ. W. Knapozyk 1. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964) , H. M. Leicester, J. A. 30 etal, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969), A. L. Maycok eta [0039] 一般式 (PAG3) 、 (PAG4) で示さ

【化17】

 $\left\langle \bigcirc \right\rangle_{3}$  so  $_{c_{4}F_{9}so_{9}}$ CH5 C.F., SO3 (PAG4-35) (PAG4-3G) F (PAG4-33) (PAG4-32) (PAG4-27)

40 および何4,247,473号、約四昭53-101,331号等に記載の me. Chem. Soc. , 51, 3587 (1929) 、 J. V. Crivello etal, J. Po lym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米因特許第2, 807, 648 号 イミノスルホネート誘導体。 ジスルホン防導体または一般式(PAG6)で表される 方法により合成することができる。 [0041] [0040] (3) 下記一般式 (PAG5) で表される

-12-

**時間2000-338674** 

**%個2000-338674** 

3

くは未置後のアルキレン茲、アルケニレン基、アリーレ 未冒換のアルキル基、アリール基を示す。 Aは置換もし ン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げら \*くは未置換のアリール基を示す。Rキロサは屋換もしくは

A"-502-502-A" R"-50

(PAGS)

れるが、これらに限定されるものではない。 [0043] [化18] [0042] 式中、Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>4</sup>は各々独立に置換もし\* Y-65--65-√\_

(PAGS-5)

(PAG5-10) (PAG5-9)

\_tos\_tos\_{ (PAG5-11) (PAGS-13)

(H)-205-205-(H)

(PAGS-15)

[{k19}

[0045]

[{K20]

(

(PAGG-14)

体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これら

癌、あるいは圓饭していてもよいアリール基を表す。具

【0048】 ここでRは、直創、分岐又は環状アルキル

に限定されるものではない。

【化22】

[0049]

â

ストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、 酸発生剤の筋加量が、0.001度量%より少ないと感 に好ましくは0.1~5重量%の範囲で使用される。光 の固形分を基準として、通常の、001~40歳最%の 度が低くなり、また添加量が40重量%より多いとレジ 筋囲で用いられ、好ましくは0.01~20重量%、更 【0050】これらの光啟発生剤の低加量は、組成物中

プロセス (外にベーク) マージンが狭くなり好ましくな

<u>6</u>

特別2000-338674

溶性樹脂」ともいう) は、上記一般式 (p l) ~ (p V 対する溶解性が増加する樹脂>本発明の組成物に用いら 返し単位及び上記一般式 (11) で表される繰り返し単位 溶解性が増加する樹脂(以下、単に「(ロ)アルカリ耳 くとも1つで保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り れる上配(ロ)酸の作用により分解しアルカリに対する 1) で表される脳環式炭化水素構造を含む基のうち少な 【0051】<(ロ)酸の作用により分解しアルカリに

**ル基、インプロピル基、n-プチル基、インプチル基。** 12~R2sにおけるアルキル基としては、直換もしくは非 素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アシル基、アシロキ ル基としては、例えばメチル基、エチル基、nープロピ する直儺もしくは分岐のアルキル甚を表す。そのアルキ ルポニル基、ニトロ基等を挙げることができる。 シ巂、シアノ蟇、水殻萵、カルボキシ基、アルコキシカ ~4幅のアルコキツ熱、ハロダン原子(フッ素原子、塩 た、上記アルキル基の更なる屋袋基としては、皮素数 1 s e c ープチル基、 t ープチル基等が挙げられる。ま 置換のいずれであってもよい、1~4個の炭素原子を有 [0052] - 校式 (p1) ~ (pV1) において、R

数は6~30個が好ましく、特に放素数7~25個が好 ましい。これらの阻環式炭化水素基は置換基を有してい 30 5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシ は、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数 いは2と炭素原子が形成する脂環式放化水素基として ち、脂環式部分の構造例を示す。 てもよい。以下に、脂環式炔化水素構造を含む基のう クロ構造等を有する甚を挙げることができる。 その炭素 【0053】R…~Rmにおける脂環式放化水素基ある

[化23] [0054]

(PAG7-3)

15-

30

[0056] [(125]

しいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル **茜、デカリン残器、トリシクロデカニル基、テトラシク** シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることが できる。より好ましくは、アダマンチル苺、デカリン残 【0057】本発明においては、上配脂環式部分の好ま ロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シク **弘、シクロヘブチル基、シクロオクチル基、シクロデカ** ロヘキシル基、シクロヘブチル基、シクロオクチル基、 甚、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル **ニル猫、シクロドデカニル猫である。** 

**私、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボ** は、アルキル基、憧換アルキル基、ハロゲン原子、水酸 ニル基が挙げられる。アルキル茲としてはメチル基、エ チル苺、プロピル苺、インプロピル苺である。屋袋アル キル茲の屋換基としては、水酸茲、ハロゲン原子、アル 【0058】これらの脂環式炭化水素基の配換基として チル基、プロピル基、インプロピル基、ブチル基等の低 **設アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エ** はメトキシ茲、エトキシ苺、プロポキシ苺、プトキシ苺 コキシ基を挙げることができる。験アルコキシ茲として 時の炭素数1~4個のものを挙げることができる。

**特開2000-338674** 

アルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知 **散式 (p1) ~ (pV1) で示される構造で保護される** の種々の基が挙げられる。具体的には、カルボン酸基、 スルホン酸基、フェノール基、チオール基等が挙げら

れ、好ましくはカルボン徴基、スクホン酸基である。上 **記側間における一般式 (p1)~ (pV1) で示される** 構造で保護されたアルカリ可容性基としては、好ましく は下記一般式 (pVII) ~ (pXI) で殺される基が 挙げられる。

[0900]

(g)

₹ 3 ...

れ前配定義に同じである。上記(ロ)アルカリ可溶性樹 [0061] ここで、R11~R11ならびに2は、それぞ 脂を構成する、一般式 (p 1) ~ (p V 1) で示される 構造で保護されたアルカリ可容性基を有する繰り返し単 位としては、下配一般式(pA)で示される繰り返し単 位が好ましい。

[0062]

【0059】上記 (a) アルカリ可溶性樹脂における一

**基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルフォン** アミド茲、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から避 す。以下、一般式 (pA) で示される繰り返し単位に相

当するモノマーの具体例を示す。

[0064]

択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを扱 す。Raは、上記式(pl)~(pVl) のいずれかの基を数

**特問2000-338674** 

(18)

じでも異なっていてもよい。A'は、単結合、アルキレ ★ ゲン原子又は炭素数1~4の配換もしくは非置換の直倒 もしくは分岐のアルキル基を扱す。複数のRは、各々同 [0063] -般式 (pA) 中: Rは、水類原子、ハロ

[0065]

[0069]

[8900]

特開2000-338674

-20-

**怜阳2000-338674** 

(22)

(2)

[0070] (ロ) アルカリ可溶性樹脂は、前配一般式 (11) で数される繰り返し単位を含む。一般式 (11) に **伏あるいは分岐状のものである。具体的にはメチル、エ** ブチル、sec-ブチル、1-ブチル筍を挙げることが (例えば、フッ素原子、塩業原子、臭霖原子、ヨウ葉原 チル、ロープロピル、インプロピル、ローブチル、イン できる。アルキル基は置換されていてもよく、環換基と **トポキツ菇、アルコキシカルボニル苺、ニトロ猫等を棒** フッ雰原子、塩霧原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げる 子)、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、木酸基、カ bitるRiのアルキル基としては、炭素数1~4の直鎖 しては、段繁数1~4のアルコキシ甚、ハロゲン原子 げることができる。上記RIのハロゲン原子としては、 ことができる。

に、Ri~Riの少なくとも一つは、水殻基であり、好ま しくはジヒドロキン体、モノヒドロキシ体であり、より |0071| 一般式 (三) において、既に述べたよう **中ましくはモノヒドロキツ体である。** 

【0072】(ロ)アルカリ可溶性樹脂は、上配一般式 (pl)~(pVI)で示される脂環式炭化水業得遺を 含む岳で保護されたアルカリ可容性基を有する繰り返し

に、他の繰り返し単位を含んでもよい。このような他の 繰り返し単位としては、前記一般式(111)で示される基 を有する繰り返し単位であり、好ましくは下配一般式 (A1) で扱される繰り返し単位である。これを含む。 単位及び一般式(11)で表される繰り返し単位以外 とにより、本発明の効果がより顕著になるばかりでな

り、mの好ましい値は0叉は1であり、nの好ましい値 a~Reの好ましいものは、水祭原子、メチル基であ tt. 1, 2, 3TB5.

[0073]

[(134]

【0074】—般式 (AI) 中、R、A,は上記—般式 される基を扱す。A'の好ましいものは、単結合、炭素 **基、エステル茲の単独、あるいはこれらの基を2つ以上 組み合わせた2価の基が挙げられる。隊2つ以上組み合** わせた2価の基として好ましい構造は、下配構造のもの (pA) の場合と同義である。Bは、一般式(III)で示 数1~100アルキワン揺、エーテル桶、カルボニル

[0075]

\* [0076] 上記式中, Ra, Rb, r1は、後述のも のと同義である。mは1~3の数である。本発明におけ る(ロ)アルカリ可称性似脳は、他の共血合成分として に、更に他の共血合成分を含んでいてもよい。このよう な共宜合成分として下配一数式(111-a)~(111-d)で示さ れる繰り返し単位が挙げられる。これにより、レジスト 一般式(111)で示される基を有する繰り返し単位以外 の親水性が増し、密着性等が向上する。 {0077} 9

$$\begin{array}{c} -CH_{2}CH_{2} - \frac{C}{B} - \frac{C$$

COO-R15-SO2-O-R16

(PH)

[0078] 上記式中、Riは、前記と同義である。Re ~Rigit各々独立に水業原子または屋換基を有していて もよいアルキル基を表す。Rは、水森原子あるいは、配 0の整数を殺す。Xは、単結合又は、躍換基を有してい てもよい、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレ ン基あるいは、エーテル基、チオエーテル基、カルポニ ル基、エステル基、アミド基、スルフォンアミド基、ウ 基、アリール基又はアラルキル基を表す。mは、1~1 煥茲を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル るいはこれらの基の少なくとも2つ以上が組み合わさ レタン基、ウレア基からなる群から選択される単独、

単結合、エーテル基、エステル基、アミド基、アルキレ ン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を投す。 R13 は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれら 基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基 す。Risは、水素原子あるいは、屋袋基を有していても リール基又はアラルキル基を扱す。Aは、下配に示す官 **基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を投** よい、アルキル基、頃状アルキル茲、アルケニル基、ア を組み合わせた2個の基を投す。Risは、アルキレン を殺す。Risは置換器を有していてもよい、アルキル

能話のいずれかを安す。

z

た、酸の作用により分解しない2価の基を設す。2は、

く、感度が著しく向上する。一般式(111)において、R

特別2000−338674

\* ボルコル基、ボロニル基、トリシクロデカニル基、ジン が挙げられる。Riaのアルケニル基としては、技索数2 デカニル基、ステロイド残基等を挙げることができる。 →の環状のアルキル基としては、放棄数3~30個のも ニル基、3-オキソシクロヘキセニル基、3-オキソシ ~6個のアルケニル基が挙げられ、具体的にはアニル ていてもよい、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等 は、炭素数7~20個のものが挙げられ、置換基を有し もよい。具体的にはフェニル基、トリル基、ナフチル基 素数6~20個のものが挙げられ、関換基を有していて の直儺状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好まし プキグ格が好ましへ、より好ましへは炭素数1~10個 クロベンアリル感、3ーギキンインデリル影響が挙げら 椹、ヘキセニル椹、シクロベンテニル甚、シクロヘキセ 基、プロペニル基、アリル基、プテニル基、ペンテニル 等が挙げられる。R、R…、Rmのアラルキル甚として 堪、インメンチバ塔、ネオメンチバ堪、テトラシクロド クロベンチリラ嬉、ノボラナンリボギウ椹、メンチラ ペンチル語、シクロヘキシル語、アダャンチル語、ノル のが挙げられ、具体的には、シクロプロピル基、シクロ オクチル基、ノニル基、デシル基やある。 R、 R・i、 R 嶅、nーンチル뵯、インンチル基、 s o c ーンチル基、 へはメチラ塩、メチラ塩、プロプラ塩、インプロプラ としては、炭素数1~12個の直側状あるいは分岐状プ 換基を有していてもよい。直顧状、分岐状のアルキル基 としては、茁劇状、分岐状のアルキル基が挙げられ、備 1ーノチラ姑、ペンチラ姑、ヘキシラ姑、ヘンチラ姑、 ö

れる。これらのうち頑状のアルケニル基は、酸素原子を含んでいてもよい。

20 げられる。X、Z、Rii.Riiにおけるアルキレン基と は、単結合、エーテル基、エステル基、アミド基、アル は、炭素数6~10個のものが挙げられ、置換基を有し 酸の作用により分解しない2価の基が挙げられる。 - [C (Ra)(Rb)] r1-しては、下記式で表される基を挙げることができる。 しては、前途の環状アルキル基が2価になったものが単 ナフチワン塔等が挙げられる。Xの原状アパキワン格と ていてもよい。具体的にはフェニフン基、トリフン基 基を表す。X、Ris.Risにおいてアリーレン基として ン甚、アリーレン甚、又はこれらを組み合わせた 2 価の れらを組み合わせた2個の基を表す。Risiは、アルキレ Riaは、単結合、アルキワン基、アリーワン基、又はこ キレン店、又はこれらを担み合わせた2個の店を表す。 いはこれらの基の少なくとも2つ以上が組み合わされ、 タン基、クレア基からなる群から選択される単独、ある 茲、エステル基、アミド茲、スルフォンアミド茲、ウレ あるいは、エーテル塔、チオエーテル塔、カルボニル よい、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基 【0082】返結基Xとしては、蜃俠甚を有していても

[0080] Rs~Rn、R、Rn、Rnのアルキル描

-SO<sub>2</sub>-NH-SO<sub>2</sub>-

式中、Ra、Rbは、水素原子、アルキル基、屋換アルキル基、ベログン原子、水酸基、アルコキン基を表し、 阿杏は同一でも異なっていてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロじル基、インプロビル基、グチル基やの原株アルキル基が引まして、更に身ましてはメチル基、エチル基、プロじル基、インプロビル基から通択される。屋換アルキル基の原検基としては、大酸基、アルコキン基としては、メトキシ基としては、メトキン基のの表彰けることができる。アルコキン基としては、メトキシ基、アルボキシ基としては、塩肉のキギげることができる。バロオン原子としては、塩肉のキギげることができる。バロオン原子と、東葉原子、フッ葉原子、氏葉原子等や影けることができる。バは1~10の差数を表す。連結基Xの具体例を以下に示すが未発用の内容がこれらに限定されるものではない。

-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-

ジ基としては、メトキジ基、エトキジ基、プロボキジ基、プトキジ基等の炭素数1~4個のものを維げることができる。アジルオキジ基としては、アセトキジ基等が維げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フク素原子、灰素原子等を挙げることができる。「0085」以下、一般式(III-b)における陽動の構造の具体例として、Xを給く来機の構造の具体例を以下にデオが、本現例の内容がこれらに限定されるものではない。

き 40 [0086] ゲ [化39]

**時間2000-338674** 

(56)

-0-сн<sub>2</sub>сн<sub>2</sub>-0-сн<sub>2</sub>сн<sub>2</sub>-он

-0-CH2CH2-0-CH2CH2-0-CH3

-0-CH2CH2-0-CH2CH2-0-CH2CH3

-0-CH2CH2-0-CH2CH2-0-CH2CH2-0H

-0-CH2CH2-0-CH2CH2-0-CH2CH2-0-CH3

-0-CH2CH2-0-CH2CH2-0-CH2CH2-0-CH2CH3

-0-съсн-0-съсн-0-сн<sub>3</sub>

-0-снси2-0-снси2-0-си3

--0-CH2CH-0-CH2CH-0-CH3 CH3 CH3

-0-CH2CH2-(0-CH2CH2)-0-CH3

-0-chch2-(0-ch2ch2)-0-ch3

[0088] [1240] 構造単位に相当するモノマーの具体例を示すが、本発明 [0087] 以下、一般式(III-c)で示される繰り返し の内容がこれらに限定されるものではない。

**你服2000-338674** 50 3-0-CH2CH2-0-C-CH2CH2-C-NH-SQ2-CH3 (8) C-0-CH2CH2CH2-SO2-NH-SO2-CH3 (7) (2) ,C-NH-SO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

[0089]

[641]

,C-O-CH2CH2CH2-SO2-NH-SO2

[0090]

[{| 4 2 |

,с-0-сн<sub>2</sub>сн<sub>2</sub>-0-с-NH-so<sub>2</sub>-сн<sub>3</sub>

(15)

[0093]

[1844]

ċ-0-сн₃сн₃-sо₃-0-сн₃-ċ-сн₃

9

, C-0-CH2CH2-NH-C-NH-SO2-

(14)

G-O-CH2CH2-NH-G-NH-SO2-CH2(CH3)6CH3 (13)

(27)

30-0-CH2CH2CH2-SO2-NH-SO2-0

(9)

 $C-O-CH_2CH_2CH_2-SO_2-NH-SO_2-CH(CH_3)_2$ 

8

, C-0-CH2CH2-SO2-NH-SO2-CH3

ē

С-0-СH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>-О-СH-СH<sub>3</sub>

8

,C-0-CH2CH2CH2-SO3-0-CH-CH2CI

3

с́-0-сн,сн,сн,-s0,-0-

3

9

C-0-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>-0-CH-CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>

ε

ċ-о-сн₂сн₂-so₂-ин-so₂-/ °o

Ξ

(12)

定されるものではない。 【0092】

\*【化43】

特別2000-338674

(28)

-0-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> -SO<sub>2</sub> -0-CH<sub>2</sub> -c-C00C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (7)

#-J

3

-0-CH2CH2-SO2-0-CH-CH2OCH

3

-0-CH2CH2-SO2-0-CH-CH3

**時間2000-338674** 

3

-0-CH3CH3CH3-0-

9

-0-CH3CH3CH3-SO3-0

9

(m). -0-CH3CH3CH3-03-0

3

-0-CH2CH1-SO1-0-CH-CH1CH

3

.::- r -: j\*

-0-CH,CH,-SO,-0

(12)

-0-CH2CH3-SO1-0-

33

-0-CH3CH3CH3-SO3-01

[化45]

[0094]

;-0-CH,CH,CH,-SO,-0-CH--CH,OCH, (18) CH, CH3=C

CH3=C

9

\$ [0095] →般共(III-b)において、Rs~Rssとして キル甚、シクロプロピル甚、シクロヘキシル甚、樟脳機 は、木器原子、メチル基が好ましい。Rとしては、木器 基等の環状アルキル茲、ナフチル茲、ナフチルメチル基 が好ましい。2は、単結合、エーテル結合、エステル結 合、炭素数1~6個のアルキレン基、あるいはそれらの しては、躍換基を有していてもよい、メチル茲、エチル 1~6が好ましい。一般式(III-c)において、Rいとし 塩、ブチレン基等のアルキレン基が好ましく、Rneとし ては、メチル基、エチル基等の炭素数1~10個のアル は、炭素数1~4個のアルキレン基が好ましい。Rnと 組み合わせが好ましく、より好ましくは単結合、エステ 甚、プロピル基、インプロピル基、プチル基、ネオペン 原子、農業数1~4個のアルキル基が好ましい。mは、 ては、単結合、メチァン塩、エチァン猫、プロピアン ル結合である。一般式(III-d)において、Risとして チル基、オクチル基毎の炭素数1~8個のアルキル基

ては、フッ寮原子等のハロゲン原子、政察数1~4個の もよい、フェニル茲、トルイル茲、メシチル茲、ナフチ ル基、樟脳残基が好ましい。これらの更なる置換基とし ボロニル猫、インボロニル猫、メンチル猫、モルホリノ **基、4ーオキソシクロヘキシル基、個換基を有していて** 

(111-4)の中でも、一般式(111-4)、一般式(111-4)で示 [0096] 本発明においては一般式(III-a)~一般式 される繰り返し単位が好ましい。 アルコキン茲等が好ましい。

必要要件である解像力、耐熱性、吸収等を関節する目的 に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密整 性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な で様々な単量体繰り返し単位との共血合体として使用す 【0097】(ロ)アルカリ可溶性抽脂は、上配以外

[0098] このような繰り返し単位としては、以下の ような単血体に相当する繰り返し単位を挙げることがで きるが、これらに限定されるものではない。これによ ることができる。

20

シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル語、

り、前記は間に要求される性能、物に(1)資布務別に 対する溶解性、(2)製膿性(ガラス気移点)、(3) アルカリ現像性、(4)膜へり(規導水性、アルカリ可 溶性影道状)、(5)未費光能の基板への密着性、 (6)ドライエッチング単性、の微層数が可能となる。

ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレー 類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ピニルエーテ 基等がある。)、N、Nージアルキルアクリルアミド は炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル タクリレート、4ーヒドロキシブチルメタクリレート、 **エチバメタクリレート、プロピバメタクリレート、イン** い。) メタクリワート (空火はメチグメタクリワート、 リレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等); ート、トリメチローラプロスンホノアクリフート、ペン キシエチルアクリレート2.2ージメチルヒドロキシブ クリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル 酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、ア 0のものが好ましい) アクリレート (例えば、アクリル 類、例えばアルキル(アルキル基の皮素原子数は1~) ル類、ピニルエステル類等から遺ばれる付加重合性不飽 エステル類、メタクリル敵エステル類、アクリルアミド このような共真合単量体としては、例えば、アクリル階 パヘキシル掲、シクロヘキシル堪称がある。)、Nーヒ はメチル基、エチル基、ブチル基、インブチル基、エチ 葛、オクチル葛、シクロヘキシル葛、ヒドロキシエチル 甚、プロピル塔、ブチル塔、ヒーブチル塔、ヘブチル ド、Nーアルキルアクリルアミド、(アルキル基として ト、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等); チロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリ チルー3ーヒドロギシプロピルメタクリレート、トリメ 5ーヒドロキシベンチバメタクリレート、2、2ージメ ト、オクチルメタクリレート、2ーヒドロキシエチルメ シアメタクリレート、シクロヘキシアメタクリレート、 **プロアバメタクリワート、アミバメタクリワート、ヘギ** 【0100】メタクリル酸エステル類、例えばアルギル ート、メトキウベンジグアクリレート、ログロリグアク タエリスリトールモノアクリレート、ベンジパアクリレ ロピグアクリレート、5ーヒドロキシベンチグアクリレ しーオクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロ 殿+FA<キシト、アクリト版オクチル、アクリル数-和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。 ミド、NITルギルメタクリルアミド (アルギル基とし アセトアミドエチルーNーアセチルアクリルアミド尊 ; ドロキシエチルーNーメチルアクリルアスド、Nー2ー (アルキル出としては炭素原子数1~10のもの、例え トールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレー (アルキル基の政素原子数は1~10のものが好まし 【0099】具体的には、例えばアクリル酸エステル 【0102】メタクリルアミド類、例えばメタクリルア 【0101】アクリルアミド類、例えばアクリルアミ ö 20

ては設案原子数1~10のもの、密えはメチル基、エチル組、1-プチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチルは、シクロヘキシル基等がある。)、N、N・ジアルルがメタクリルアミド(フルキル基としてはエチル場、プロにル構、プチル経等)、NっヒドロキシエチルーN・メチルメタクリルアミド(アルド等;

【0103】 アリル化合物、例えばアリルエステル類(例えば酢酸アリル、カプリル酸アリル、カプリル酸アリル、カプリル酸アリル、ステアリル、ラウリン酸アリル、スポニアン酸アリル、大きなアリル、大きなアリル、大きなアリル、大きなアリル、乳酸アリル等)、アリルオキシエタノール等:

【0105】 ビニルエステル類、例えばビニルプチレート、ビニルインプチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルフトキシアセテート、ビニルフセトアセテート、ビニルフトキシアセテート、ビニルフカテート、ビニルーβーフェニルプチレート、ビニルシクロへキシルカルボキシレート特:

[0106] イタコン酸ジアルキル類(例えばイタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジアルル類(例えばジアル等): フャール酸のジアルキルエステル類(例えばジア・アルフィート等)又はモノアルキルエステル類(例えばジア・アルフィート等)又はモノアルキルエステル類:その他アクリル酸、メタクリル酸、カロトン酸、イタコント酸、無水マレイン酸、中レイミド、アクリコニトリル、メククリル酸、たの他にも、上記値々の繰り返し単位と共置合同性もある付加度合性の不飽和に合物であればよい。
[0107] (の) アルカリ可溶性機関において、各繰り返し単位構造の合有モル比は、酸症、レジストのドウイエッチング単性、複算現像液溶性、基板患着性、レジストプロファイルの相患依存性、さらにはレジストに一般的に要請される条像力、最終性、感度等を調節するために適宜程度される。

【0108】 (ロ) アルカリ可溶性期間中、一般式 (p1) ~ (pVI) で表される構造で尿腹されたアルカリ 可溶性患を有する繰り返し単位の含有囊は、全繰り返し単位中10~70モル%であり、好ましくは15~66

モル%、更に好ましくは20~60モル%である。また、一般式(II)で表される繰り返し単位の含有量は、全線り返し単位の、1~25モル%であり、好ましくは1~20モル%である。また、(ロ)アルカリ可溶性性期間中、一般式(III)で表される繰り返し単位の含有量は、通常全域(III)で表される繰り返し単位の含有量は、通常全域である。また、(ロ)アルカリ可溶性性期間中、一般式である。また、(ロ)アルカリ可溶性性期間中、一般式である。また、(ロ)アルカリ可溶性性期間中、一般式(III-a)~一般式(III-a)~一般式(III-a)~一段式(III-a)~一段式(III-a)~一段式(III-a)~ 段式(III-a)(表される繰り返し単位の含有量は、通常全単量体繰り返し単位の(11モル%~30モル%であり、好ましくは0.5~25モル%、更に好ましくは1~20モル%である。

【0109】また、上記更なる共宜合成分の単量体に基づく繰り返し単位の胡服中の含有量も、所庭のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的には、一般式(p1)~(pV1)で表される脂構式以化 水素構造を含む基で保護されたアルカリ可溶性基を含有する繰り返し単位を合計した総・ル数に対して99キル%以下が好ましく、より好ましくは90キル%以下、さらに好ましくは80キル%以下である。

類 (株) 製) もシリコン系界面活性剤として用いること

【0110】(ロ) アルカリ可俗性機筋の重量平均分子量Mwは、ゲルパーミューションクロマトグラフィー沿により、ポリスチャン構築で、好ましくは1,000~1,000、000、より好ましくは1,500~500、000、更に好ましくは2,000~200、000、物に好ましくは2,500~100、00の節組であり、重量平均分子量は大きい根、開熱性等が向上する一方で、現像性等が低下し、これらのパランスにより好ましい範囲に開整される。

【0111】本発明に用いられる(ロ)アルカリ可格的 根間は、常法に従って、例えばラジカル重合法によっ て、合成することができる。

【0112】本発用の通常外級環光用ボジ型フォトワジスト組成物において、(ロ)アルカリ可俗性側間の組成物金体中の添加量は、金レジスト国形分中40~99.99重量%が好ましく、より好ましくは50~99.97重量%である。

【0113】本務明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて更に做分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剂、界面活性剂、光増認利、有機塩基性化合物、及び現象征に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

[0114]本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、フッ葉系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有してもよい。本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、フッ葉系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ業原子と珪葉原子の両力を含有する界面活性剤のいずわか、あるいは2種以上を含有することができる。これら

(32)

你朋2000-338674

~60キル%である。ま の界面活性剤として、例えば物別吸62-36663号、物別昭 繰り返し単位の含有量は、 61-26746号、特別昭61-226745号、特別昭02-170950 25キル%であり、好まし 号、特別昭63-34540号、特別平7-230165号、特別平8-62 カリ可溶性性期間中、一般 性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をその 単位の含有量は、通常全単 として、例えばエフトップE7301、E7303、(新秋田化成 0キル%であり、好ましく (税)製)、フロラードF0430、431(住友スリーエム(株) リ可溶性性期間中、一般式 まま用いることもできる。使用できる市販の界面活性剤をその まま用いることもできる。使用できる市販の界面活性剤をその ままが、カニともできる。使用できる市販の界面活性剤を検 として、例えばエフトップE7301、E7303、(新秋田化成 (税)製)、フロラードF0430、431(住友スリーエム(株) リ可溶性性期間中、一般式 リンプアックF171、F173、F176、F189、R08(大日 にされる繰り返し単位の含有 10 本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、 103、104、105、106(旭硝子(株)製)等のフッ業系界 面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーNP-341(信庭化学工 る。またポリシロキサンポリマーNP-341(信庭化学工

分100度最節当たり、通常、2度最節以下、好ましく の他の界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の間形 のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等の ビタン簡別役エステル類、ポリオキシエチレンンルピタ トリオレユート、ソルピタントリステアレート等のソル ステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタン レート、ソルピタンモノパルミテート、ソルピタンモノ **火ロパフン火ロックロボリャー数、ソラスタンホノワウ** ルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシ リアフェノー アメーア 万年のポリ ギャシェア フンア アネ ンオクチルフェノーグエーテル、ポリオキシエチワンノ オキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレ レンスチアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエ ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチ 用することのできる界面活性剤としては、具体的には、 つかの組み合わせて然例することもできる。 上記値に使 らの界面活性剤は単独で筋加してもよいし、また、いく %、好ましくは0.01度量%~1度量%である。これ の固形分を基準として、適常の、001 重量%~2重量 **アフート、ポリオキシエチワンソルアタントリオフエー** ーテァ、ポリオキシエチフンギフイグエーテバ降のポリ ト、ポリオキシエチレンンルピタントリステアレート等 パルミテート、ポリオキシエチワンンパアタンモノステ ンキノヲウワート、ポリオキシメチワンンスアタンモノ 【0115】界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中 /ニオン系界面活性剤等を挙げることができる。これら

は1選素部以下である。 【0116】本列門で用いることのできる有機塩基性化合物が挙げら合物は、下記得過を有する合意素塩基性化合物が挙げら

[0117] [1646]

[1246] R2

R<sup>250</sup>—N—R<sup>252</sup> ... (A)

ö

猛、炭素数1~6のアミノアルキル基、炭素数1~6の くは非質換のアリール基であり、ここでRielとRielは ヒドロキシアルキル基または炭素数6~20の壁換もし [0118] ここで、R\*\*\*、R\*\*\* およびR\*\*\*は、同 →または異なり、水紫原子、炭紫数1~6のアルキル 互いに結合して環を形成してもよい。

[0119]

01

(C) ::

[0120] (式中, Riti, Riti, Riti およびRiti は、同一または異なり、炭素数1~6のアルキル基を示

2

**ケキケアリジン、層板もしへは未開板のアミノアロリジ** しくは未置換のピラブリン、置換もしくは未僅換のピペ 更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の 原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキル は、個換もしくは未個換のグアニジン、個換もしくは未 ン、個換もしくは未開換のインダーゾル、関換もしくは 冒換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換 ラジン、屋換もしくは末屋換のアミノモルフォリン、屋 換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙 げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキ ル苺、アルキルアミノ苺、アミノアリール苺、アリール アミノ茲、アルキル茲、アルコキシ茲、アシル茲、アシ 特に好ましくは、僅換もしくは未置換のアミノ基と窒素 アミノ基を有する化合物である。好ましい具体例として 重換のアミノピリジン、屋換もしくは未屋換のアミノア のブリン、解換もしくは未置換のイミダンリン、置換も 末質故のピラゾール、質換もしくは未置換のピラジン、 **蛮寨原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、** ロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、 水酸基、シアノ基である。

ミノピリジン、4ーアミノピリジン、2ージメチルアミ **ーアミノー3ーメチルピリジン、2ーアミノー4ーメチ ルピリジン、2ーアミノー5ーメチルピリジン、2ーア** ン、1, 1ージメチルグアニジン、1, 1, 3, 3, -テトラメチルグアニジン、2ーアミノピリジン、3ーア ノアリジン、4ージメチルアミノアリジン、2ージエチ ルアミノビリジン、2- (アミノメチル) ビリジン、2 【0121】好ましい具体的化合物として、グアニジ

-2, 2, 6, 6ーテトラメチルピペリジン、4ーピペ ジアザビシクロ (4, 3, 0) ノナー5ーエン、1, 8 2, 4, 5ートリフェニルイミダゾール、Nーメチルモ ルモルホリン、N-ヘンジルモルホリン、シクロヘキツ ン、N- (2-アミノエチル) ピベリジン、4-アミノ リジノどベリジン、2ーイミノどベリジン、1 ー (2 ー アミノエチル) ピロリジン、ピラソール、3ーアミノー ちーメサルピラゾール、5-アミノー3-メチル-1-ル) ー5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジア ミノピリミジン、4, 6ージヒドロキシピリミジン、2 ーピラゾリン、3ーピラブリン、Nーアミノモルフォリ ン、N- (2-アミノエチル) モルフォリン、1, 5~ ルホリン、N-エチルモルホリン、N-ヒドロキシエチ ルモルホリノエチルチオウレア (CHMETU) 毎の3 松モルホリン誘導体、時間平11-52575号公報に に記載のもの)等が挙げられるがこれに限定されるもの ージアザビシクロ [5, 4, 0] ウンデカーワーエン、 配載のヒンダードアミン類(例えば駭公報〔0005〕 ン、ピペラジン、N- (2-アミノエチル) ピペラジ ミノー6ーメチルピリジン、3ーアミノエチルピリジ ン、4ーアミノエチルピリジン、3ーアミノピロリジ pートリルピラゾール、ピラジン、2ー (アミノメチ

リダジン類、ピリミジン類、CHMETU等の3級モル ロ (4, 3, 0) ノナー5ーエン、1, 8ージアザビシ リン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピ ホリン類、ピス(1, 2, 2, 6, 6ーペンタメチルー 4 - ピペリジル)セパゲート等のヒンダードアミン類等 を挙げることができる。中でも、1,5-ジアザビシク クロ [5, 4, 0] ウンデカー7ーエン、1, 4ージア ザビンクロ [2, 2, 2] オクタン、4ージメチルアミ U、ビス (1, 2, 2, 6, 6ーペンタメチルー4ーピ ロ[2.2.2]オクタン、4ージメチルアミノビリジン、 へキサメチレンテトラミン、4,4ージメチルイミダン [0122] 特に好ましい具体例は、1,5ージアザビ ロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,4ージアザビシク シクロ[4.3.0]-5-/オン、1,8-ジアザビシク ノビリジン、ヘキサメチレンテトラミン、CHMET ペリジル)セベゲートが好ましい。

【0123】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であ るいは2種以上組み合わせて用いられる。含蜜素塩基性 化合物の使用量は、既光性樹脂組成物の全組成物の固形 分に対し、通常、0. 001~10重量%、好ましくは 0.01~5重量%である。0.001重量%未満では 上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。— 方、10直量%を超えると感度の低下や非臨光節の現像

\$

こで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シ 【0124】本発明のポジ型レジスト組成物は、上配各 成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。こ

ラ、プラガン類ドチル、プラガン類プログル、N, Nー y ーブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレング レングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピ レングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコ - ルモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エ チル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシブロピオン酸 メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルピン酸メチ ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、Nーメ チルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、こ エチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチ リコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノ クロヘキサノン、シクロペンタノン、2ーヘブタノン、 れらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。

ヘプタノン、ャーブチロラクトン、エチレングリコール モノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエ ーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテ **しト、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロ** ピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸メチル、乳 盤エチル、メトキシブロピオン殻メチル、エトキシブロ ピオン酸エチル、Nーメチルピロリドン、テトラヒドロ [0125] 上配の中でも、好ましい辞剤としては2ー フランを挙げることができる。

[0126] 本発明のこのようなポジ型レジスト組成物 は基板上に強布され、導膜を形成する。この強膜の膜厚 必要により、市阪の無機あるいは有機反射防止戦を使用 は0.2~1.2μmが好ましい。本発明においては、 することができる。 【0127】反射防止膜としては、チタン、二酸化チタ 時の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜 する。有機反射防止膜としては、例えば特公平7~69 611記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒ 吸光剤からなるものや、米国特許5294680配線の **怜問平6-118631記袋の樹脂パインダーとメチロ** 18656記録のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を ノン系吸光剤からなるもの、特間平8-179509記 ン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、ローシリコン 置、CVD装置、スパックリング装置等の設備を必要と 同一分子内に有するアクリル磁脂型反射防止膜、特朗平 8 — 8 7 1 1 5 記載のメチロールメラミンとペンゾフェ **似のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を怒加し** DUV-40シリーズ、シブレー社製のAC-2、AC **−ルメラミン系熱架協剤を含有するもの、特朗平6−1** 型が用いることができる。前者は限形成に真空蒸着装 熊水マレイン酸共国合体とジアミン型吸光剤の反応物、 たもの等が挙げられる。また、有機反射防止膜として、 グリューワーサイエンス社製のDUV 3 0 シリーズや、 ド変性メラミン樹脂との紹合体、アルカリ可溶性樹脂 - 3 等を使用することもできる。

【0128】上記レジスト液を精密集積回路業子の製造

3

母間2000-338674

こ使用されるような基板 (例:シリコン/二酸化シリコ ン被覆)上に(必要により上配反射防止膜を設けられた **基板上に)、スピナー、コーター等の適当な盈布方法に** より強布後、所定のマスクを通して臨光し、ベークを行 い現像することにより良好なレジストバターンを得るこ とができる。ここで臨光光としては、好ましくは150 nm~250nmの液長の光である。異体的には、Kr Fエキシマレーザー (248nm)、ArFエキシマレ ーザー (193nm)、Fiエキシマレーザー (157 nm)、X袋、筒子アーム節が捧げられる。

[0129] 現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸 化カリウム、紋粒ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタ ジエチルアミン、ジーローブチルアミン苺の第二アミン 類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン噂の第三 アミン類、ジメサルエタノールアミン、トリエタノール アミン梅のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニ ウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキ シド苺の筋四級アンキョウム塩、アロール、アヘリジン 等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用すること エチルアミン、nープロピルアミン等の肌ーアミン類、 ケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無限アルカリ題、 ができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール 2

。 【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に 以明するが、本発明は以下の実施例に限定されるもので 類、界面活性剤を適当量添加して使用することもでき [0130]

[棋胎の合成] はない。

合成例(1) 樹脂1の合成

8

ラクトンメタクリレート、3ーヒドロキシアダマンチル メタクリレートを42/48/100割合で仕込みN.F ジメチルアセトアミド/テトラヒドロフラン=5/5に し、3時間提伸した。反応終了後、反応液を窒温まで冷 /10であった。また、GPC測定により求めた価値が 上記合成例と同様の操作で下表に示す組成は、分子量の 2ーエチルー2ーアダマンチルメタクリレート、ブチロ 〒ジメチルフセトアミド10mLに정下した。 街下棒了 た。CianmRから状めたポリャー組成比は36/54 これを窒素雰囲気下、2時間かけて60℃に加熱したM た。この溶液に和光純薬製V-65を2mo1%加え、 却し、蒸份水3Lに晶析、析出した白色粉体を回収し リスチレン換算の重量平均分子重は9600であった。 帝解し、固形分徴度20%の格後100m1を閲製し 後,反応液を3時間加熱、再度V-65を1mols数加

樹脂2~10を合成した。尚、数中の繰り返し単位1、

2、3、4は構造式の左からの順番を投す。

20

-35-

-36-

特別2000-338674 68

.::::.. (<sub>1,</sub>; /

9100 **雅り返り単位 | 鎌り返し単位 | 繰り返し単位 | 44り返し単位 | 分子屋** 4 (B01%) 3 (mo 1%) 2 (mo 1%) 63 5 1 (шо1%)

36 4.3 36

として、特別平11-109632号公報において、実施例1に 2に示す樹脂をそれぞれ1.48と、光酸発生剤である [感光性組成物の顕製と評価] 上記合成例で合成した設 トリフェニルスルホニウムトリフレート0.2gを配合 フ、それぞれ固形分14位量%の割合でプロパレングリ 0. 1ヵmのミクロフィルターで舗過し、実施段1~1 0のポジ型レジスト組成物を開製した。また、比較例1 コールモノエチルエーテルアセテートに溶解した後、

ト液をスピンコータを利用してシリコンウエハー上に塗 ルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリ 布し、130℃で90秒間乾燥、約0.4 mのポジ型 Fステッパーで露光した) で露光した。露光後の加熱処 ンスし、レジストパターンプロファイルを得た。これら [0136] (評価試験) 得られたポジ型フォトレジス 型を120℃で90秒関行い、2、38%のテトラメチ について、以下のように茁立パターンのデフォーカスラ ザー (波長193nm, NA=0. 6の1S1社製Ar フォトレジスト膜を作成し、それにAェFエキシマレー スト組成物を調製した。

にして、0. 15 mmの孤立ラインを形成し、得られた **M立ラインをSEMで観察し、鷗光の際のフォーカスを** [孤立ラインのデフォーカスラチチュード] 上配のよう 相対臨光量を慰度として示した。

-1.0~+1.0米で安化みせた壁に最くり仕ずに独 っている範囲を願べた。

[0135] 斑褐斑1~10

[0137] [聚2]

2			
Z.	華	母立347の	4
		DOF	
发热例 1	1	0.7	1.0
実施例2	2	0.8	0.0
英格例3	3	0.8	1.1
灰炬倒4	•	0.7	1.1
KRIM 6	9	0.8	0.8
发稿例6	9	0.8	1.0
実施例?	4	0.8	1.0
寅臨918	8	0.8	1.1
安路網9	6	0.8	0. B
实施例 10	10	0.8	0.8
H: 62 94 1	R 1	0.1	2.0

20

用いた樹脂を樹脂R1とし、上記と同様してポジ型レジ

[0138] 投2の結果から明らかなように、本発明の レベルにもる。すなわち、ArFエキシャレーザー観光 を始めとする遺珠外線を用いたリングラフィーに好適で ポン型 アンスト 超収を は水の すべた に りい に 類原が に へ

[0139]

チチュードと政度を評価した。これらの評価結果を殺2 に示す。 [既度] O. 15 μmのパターンを解像できる 日小路光量を砲度とし、実施例1のその砲度を1として

【珞明の効果】本発明は、遺紫外光、特にA r Fエキシ **ァレーザー光に好適で、西立ラインのデフォーカスラチ** チュードが優れ、得られるレジストパターンプロファイ ルが優れたポジ型レジスト組成物を提供できる。

フロントページの観き

静岡県操原郡吉田町川尻4000番地 富士写 真フィルム株式会社内 育合 利明 (72) 発明者

Fターム(参考) 2HD25 AA02 AA03 AA04 AB15 AB16

AB17 AC04 AC08 AD03 BE00 CB15 CB41 CB43 CB45 CB52 BEO7 BEO8 C806 CB13 CB14

4J002 BC111 BC121 BE041 BF011 BG011 BG041 BG051 BG071 BG101 BG111 BG131 BH021 CF271 CH051 EB116 EB146 ED076 EH146 ES006 EU186

4J100 ABOTR AJ02R AL08P AL080 EV316 FD200 FD310 GP03

EU216 EV216 EV296 EV306

BAOGR BAOSR BA11R BA12P ALOBR ANITR BAO2P BAO2R BAO3P BAO30 BAO3R BAO4P BAO40 BAO5P BAOSR BAO6F BA12R BA14P BA140 BA15P BA15R BA16P BA160 BA206

BA37R BA38R BA40P BA400 BA200 BA23P BA230 BA34R BA41P BA410 BA55R BA58R BASSR BB01P BB010 BB01R 8803P 8805P 8805Q 8807P BB070 BC02P BC04P BC04R 3C09P BC090 BC12P BC23R BOOTP BOOTR BOOSP BOOSE

SC26R BC43R BC48R BC49R BCS3R BCS8R CA05 CA06 -38-

## THIS PAGE BLANK (USPTO,